

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012385

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 08-165673

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1996

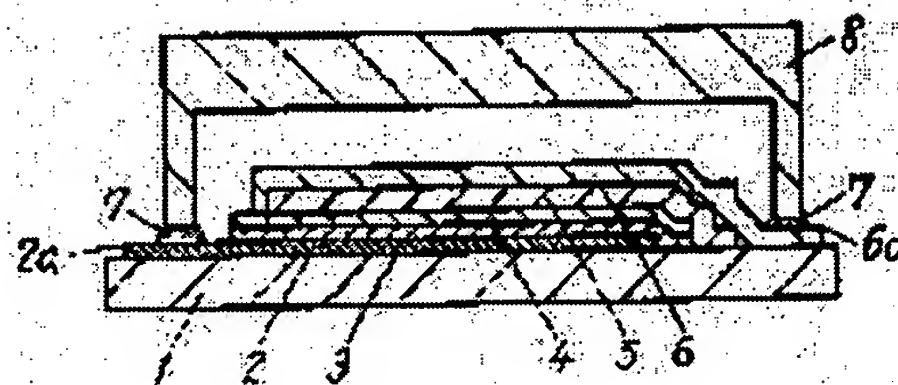
(72)Inventor : TANABE KOJI
INAZUKA TETSUO
IKOMA HEIJI

(54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film EL element capable of preventing the extension of black point by forming a metal layer into a two-layer structure consisting of respective specified metal layers when a positive hole transporting organic layer and a light emitting organic layer are nipped by a transparent electrode layer and the metal layer.

SOLUTION: An ITO transparent electrode layer 2 is formed on a glass plate 1, and a positive hole transporting organic layer 3 and a light emitting organic layer 4 are nipped by the transparent electrode layer 2 and a prescribed metal layer, and sealed by a glass sealing plate 8 by use of an epoxy acrylate optically hardening adhesive 7 excluding external connecting electrode parts 2a, 6a, by which an organic thin film EL element is constituted. At this time, the metal layer is made into a double structure consisting of an inside metal layer 5 formed of a metal having a work function of 4eV or less or a metal alloy containing this metal, and an outside metal layer 6 formed of a metal having a standard electrode potential of 0V or more or metal alloy thereof. Thus, a highly practicable organic thin film EL element having an extremely stable luminance in which black point is hardly developed even in a high humidity atmosphere can be provided.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12385

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl.⁴

H 0 5 B 33/26

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/26

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-165673

(22) 出願日

平成8年(1996) 6月26日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 田邊 功二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 稲塚 徹夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 生駒 平治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

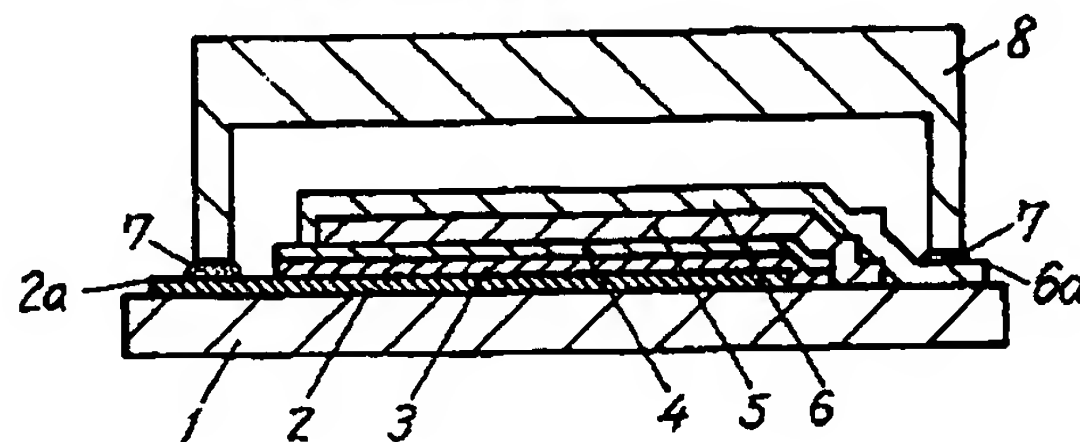
(54) 【発明の名称】 有機薄膜E L素子

(57) 【要約】

【課題】 有機薄膜E L素子に関するもので、黒点と呼ばれる非発光点の拡大を有効に防止し、実用化に供することを目的とする。

【解決手段】 正孔輸送性有機層3と発光有機層4を挟持する透明層1と金属層のうち金属層を二層構造とし、内側の金属層5を低仕事関数の金属とし、外側の金属層6を標準電極電位が0 V以上の金属とすることにより、有機薄膜E L素子の放置、あるいは点灯時の黒点の拡大を防止する。

- | | | | |
|--------|-----------|---|--------|
| 1 | ガラス板(透明層) | 6 | 外側の金属層 |
| 2 | 透明電極層 | 7 | 接着剤 |
| 2a, 6a | 外部接続電極部分 | 8 | 封止板 |
| 3 | 正孔輸送性の有機層 | | |
| 4 | 発光有機層 | | |
| 5 | 内側の金属層 | | |



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方が透明層で他方が金属層の互いに対向する電極間に、少なくとも正孔輸送性の有機層および発光有機層が介在する積層構造体からなる有機薄膜EL素子において、金属層が二層からなり、内側の金属層が仕事関数が4 eV以下の金属またはその金属を含む金属合金であり、外側の金属層が標準電極電位0 V以上の金属または金属合金よりなる有機薄膜EL素子。

【請求項2】 少なくとも透明電極を除く各層が、すべて単一真空系内で積層されたものである請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】 少なくとも電極の外部接続部を除く各層が、封止用のガラスまたは金属板または3フッ化塩化エチレンで、熱可塑性、熱硬化性または光硬化性接着剤を介して接着封止されたものである請求項1または2記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種電子機器のディスプレイやバックライトに用いられる有機薄膜EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機化合物の電流、電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス（以下、ELと称する）としては、多色化や直流駆動が可能なることから古くから研究されているが、発光効率が低かったり薄膜化の困難さから実用化されることはなかった。

【0003】ところが、近年C. W. Tangらは電極間に正孔輸送層と電子輸送性の発光有機層を組み合わせることにより、10 V以下の直流駆動で1000 ntを実現することに成功し、その後、高輝度を有する各色が研究され、赤、緑、青の3原色や白色のものも報告されており、数多くの研究者が実用化をめざして研究、開発を行っている。

【0004】有機薄膜EL素子は一般的に、電極のカソード側をスパッタしたシート抵抗値が10Ω/□程度の酸化インジウムスズ（以下、ITOと称する）の透明電極層とし、ITO層上に、正孔輸送物質であるトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フタロシアニンやp型の無機半導体を5～2000 nm、発光有機層であるトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alq₃と称する）に代表されるキレート化オキシノイド化合物や各種クマリン色素等を5～2000 nm、電極のカソード側として低仕事関数の金属または合金、例えばLi-A1, Mg-Ag, Mg-In等を200～5000 nmを順次真空蒸着で積層して形成するものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記有機

薄膜EL素子は現在実用化されているZnS系の無機薄膜ELや分散型ELと比較し、劣化が著しいという課題を有しているものであり、劣化の現象は、定電圧や定電流駆動したときの輝度の低下や黒点と呼ばれる非発光点の拡大であり、特に黒点は水分が存在すると点灯状態はもとより非点灯での放置状態でも急激に拡大するため、実用化の最大の課題であった。

【0006】上記の有機薄膜EL素子を形成する各層の中で、黒点の拡大に大きく影響していると考えられるのはカソード側の低仕事関数の金属であると推論された。すなわち、ITO層のキズやITO層上あるいは各層を真空蒸着で積層形成する時に微小なダストが付着して黒点となる核を形成する。当初はキズやダストに吸着されていた水の拡散のためにダスト上のカソード金属が酸化ないし水酸化し黒点が生じると考えられる。酸化ないし水酸化した金属端面は、酸化ないし水酸化した金属の体積膨張のため内部歪みが拡大し、外部から水の浸入を受けると容易に酸化ないし水酸化が進行し黒点の拡大となって行くと考えられる。

【0007】黒点は拡大が進行しなければ直径で10 μm未満であり、実用上はほとんど障害にならない。

【0008】本発明は、このような従来の課題を解決するものであり、黒点の拡大を防止することができる有機薄膜EL素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、有機薄膜EL素子において、カソード側の金属電極層を2層とし、内側の金属層は従来通り低仕事関数の金属あるいは低仕事関数の金属を含む合金層とし、外側の金属層を内側の金属層に重ねて、標準電極電位が0 V以上の金属あるいは金属合金としたものである。

【0010】これにより、上記メカニズムのなかで酸化ないし水酸化の進行を防止することにより、黒点の拡大を防止することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、一方が透明層で他方が金属層の互いに対向する電極間に、少なくとも正孔輸送性の有機層および発光有機層が介在する積層構造体からなる有機薄膜EL素子において、金属層が二層からなり、内側の金属層が仕事関数が4 eV以下の金属またはその金属を含む金属合金であり、外側の金属層が標準電極電位0 V以上の金属または金属合金よりなる有機薄膜EL素子としたものであり、有機薄膜EL素子を点灯または放置したときの非発光点いわゆる黒点の拡大を防止し、実使用が可能な有機薄膜EL素子を提供することができるという作用を有する。

【0012】請求項2に記載の発明は、請求項1記載の有機薄膜EL素子において、少なくとも透明電極を除く各層が、すべて単一真空系内で積層されるようにしたも

のであり、有機層や金属層が最終の外側の金属層を形成するまで水分に触れないようにすることにより黒点の拡大を有効に防止できるという作用を有する。

【0013】請求項3に記載の発明は、請求項1または2記載の有機薄膜EL素子において、少なくとも電極の外部接続部を除く各層が、封止用のガラスまたは金属板または3フッ化塩化エチレンで、熱可塑性、熱硬化性または光硬化性接着剤を介して接着封止されたものであり、極端な高湿度条件などでも有機薄膜EL素子の各層を外側の金属層とともに二重に封止することができ、かつ外力による各層へのキズの発生を防止でき、より信頼性を向上させることができるという作用を有する。

【0014】以下、本発明の一実施の形態について図1～図3を用いて説明する。図1において、 $50 \times 50 \times 1.1$ mmの大きさのガラス板（透明層）1上に膜厚100 nmのITO透明電極層2が製膜された基材を0.1 N-NaOH水溶液で超音波洗浄した後、純水で超音波洗浄した。この基材を蒸着装置に取り付け、 1×10^{-4} Paまで減圧して、基材を120～140℃にいったん加熱して冷却し、正孔輸送性の有機層3としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン（以下、TPDAと称する）を0.1 nm/secの蒸着速度で膜厚50 nm、発光有機層4としてAlq₃を0.1 nm/secの蒸着速度で膜厚50 nm、内側の仕事関数が4 eV以下の金属層5としてマグネシウムを2 nm/secの蒸着速度で、かつインジウムを0.5 nm/secの蒸着速度で共蒸着して膜厚100 nm、外側の標準電極電位が0 V以上の金属層6として金を5 nm/secの蒸着速度で厚膜1000 nmそれぞれ積層し、真空チャンバー内から取り出し、外部接続電極部分2a, 6aを除いてエポキシアクリレート系光硬化性接着剤7でガラス性の封止板8で封止した。

【0015】上記のようにして作製した試料Aを40℃90～95%相対湿度雰囲気中で外部接続電極部分2a, 6aに定電流（1 mA/mm²）を印加し輝度を一定時間ごとに測定するとともに黒点の成長度合いを顕微鏡で観察した。

【0016】また同様に、外側の金属層6が形成されていない以外は同一条件で作製した比較用試料Bについても同時に測定、観察した。なお、比較用試料Bは内側の金属層5を外部接続部まで延長して定電流を印加した。

【0017】輝度保持率の結果を図2に示す。黒点は直径が20 μmを越えた時点で不良黒点としてその数をカウントした。

【0018】不良黒点数の結果を図3に示す。同図に示

すように、試料Bには短時間に不良黒点が発生し急激に増加したが、試料Aには不良黒点の発生はなかった。

【0019】なお、上記の構成において、内側の金属層5の仕事関数を4 eV以下の金属またはその金属を含む金属合金とするのは電子輸送性有機層へ電子を効率的に注入する目的であり、C. W. Tangらの報告をはじめとして広く公知である。

【0020】また外側の金属層6を標準電極電位0 V以上の金属または金属合金とするのは水分子が内側の金属層に拡散するのをシールドするとともに外側の金属層6を水に対して不活性化させるためである。したがって、適用する金属は標準電極電位0 V以上であればよいがAu, Pt, Pd, Ir, Ag等標準電極電位が0.7 V以上のもののほうがより望ましい。

【0021】更に、上記の作製工程において、もちろん透明電極層2も含めて単一真空系で形成することが好ましいが、他の各層が蒸着法で形成されるのとは異なり、透明電極層2はスパッタ法やCVD法で形成したほうが良質の導電膜が形成されるため、プロセス上は分離したほうが効率的であることや、有機薄膜を形成する前に真空内で加熱処理等を行うことによって吸着水をほぼ除去できることから必ずしも透明電極を含めて単一真空系で製膜しなくてもよい。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高湿度雰囲気中でも黒点の成長がほとんどなく実用性の高い、かつきわめて安定した輝度を有する有機薄膜EL素子を得ることができるという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による有機薄膜EL素子の断面図

【図2】同輝度を経時的に測定した輝度保持率の結果を示す特性図

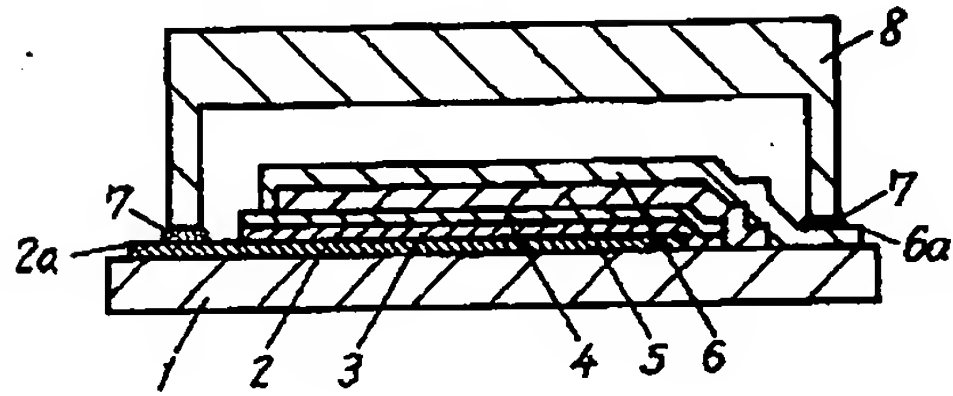
【図3】同不良黒点の数を経時的に測定した結果を示す特性図

【符号の説明】

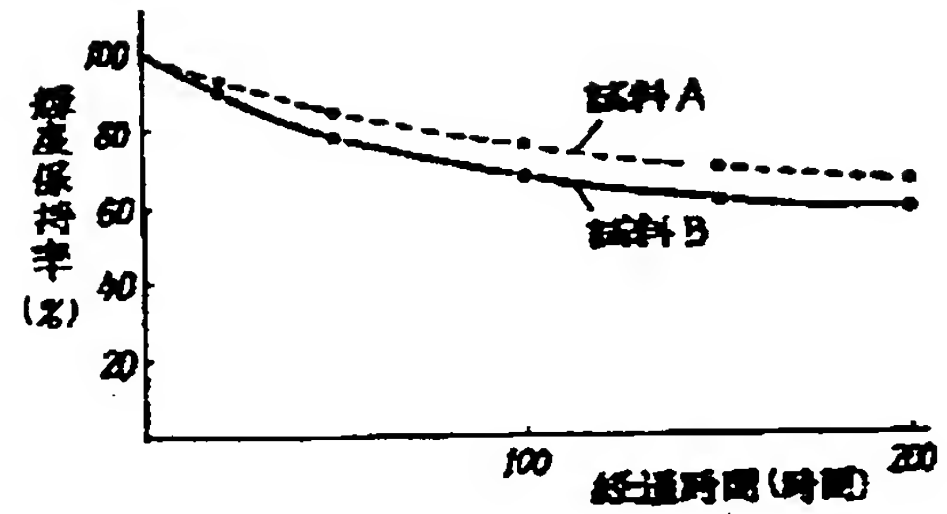
- 1 ガラス板（透明層）
- 2 透明電極層
- 2a, 6a 外部接続電極部分
- 3 正孔輸送性の有機層
- 4 発光有機層
- 5 内側の金属層
- 6 外側の金属層
- 7 接着剤
- 8 封止板

【図1】

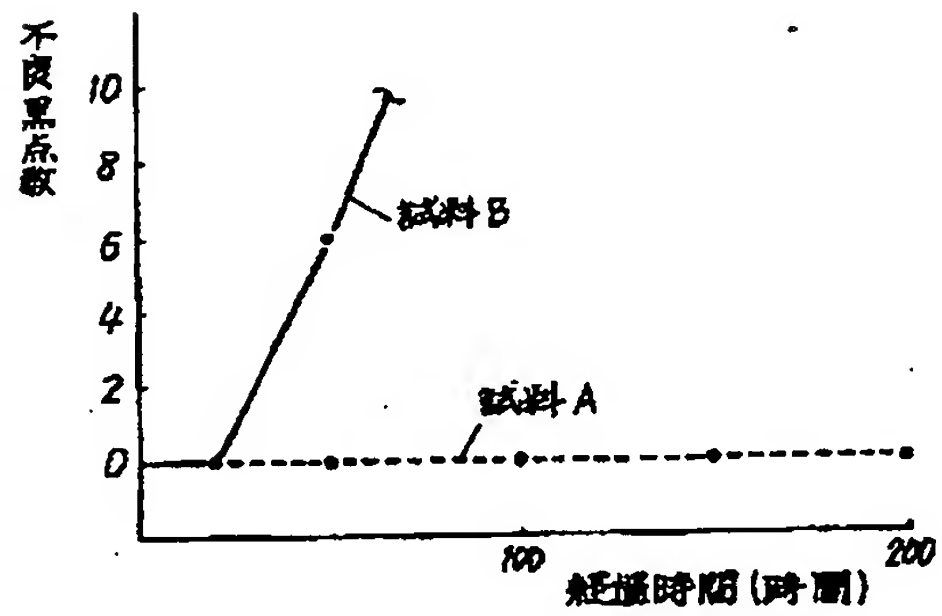
- | | |
|-----------------|----------|
| 1 ガラス板(透明層) | 6 外側の金属層 |
| 2 透明電極層 | 7 接着剤 |
| 2a, 6a 外部接続電極部分 | 8 封止板 |
| 3 正孔輸送性の有機層 | |
| 4 発光有機層 | |
| 5 内側の金属層 | |



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012385

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 08-165673

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

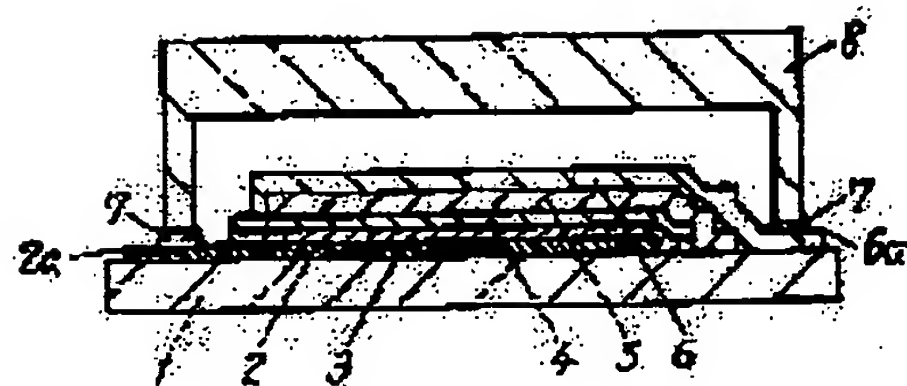
(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : TANABE KOJI
INAZUKA TETSUO
IKOMA HEIJI

(54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film EL element capable of preventing the extension of black point by forming a metal layer into a two-layer structure consisting of respective specified metal layers when a positive hole transporting organic layer and a light emitting organic layer are nipped by a transparent electrode layer and the metal layer.



SOLUTION: An ITO transparent electrode layer 2 is formed on a glass plate 1, and a positive hole transporting organic layer 3 and a light emitting organic layer 4 are nipped by the transparent electrode layer 2 and a prescribed

metal layer, and sealed by a glass sealing plate 8 by use of an epoxy acrylate optically hardening adhesive 7 excluding external connecting electrode parts 2a, 6a, by which an organic thin film EL element is constituted. At this time, the metal layer is made into a double structure consisting of an inside metal layer 5 formed of a metal having a

work function of 4eV or less or a metal alloy containing this metal, and an outside metal layer 6 formed of a metal having a standard electrode potential of 0V or more or metal alloy thereof. Thus, a highly practicable organic thin film EL element having an extremely stable luminance in which black point is hardly developed even in a high humidity atmosphere can be provided.